

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the manufacturing method of the graft-ized vinyl polymer which can carry out [ graft ]-izing of the various vinyl polymer to the surface efficiently about the refining material of a polymer material, composite with a polymer material, and the inorganic particles further used as magnetic grant material, a magnetic fluid, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]When using various inorganic particles as magnetic grant material, or when using as the refining material of a polymer material, and composite with a polymer material, it is called for that inorganic particles distribute to homogeneity more in an organic solvent, various kinds of organic materials, and various polymer materials. In order to raise this dispersibility, it is necessary to make small associative strength committed among inorganic particles, or to improve compatibility with carrier fluid.

[0003]It is a method with effective in a non-subtlety particle surface as this means carrying out the graft of the good polymer chain of compatibility to carrier fluid. For example, a peroxy group or azo is introduced into the surface of inorganic particles, and carrying out the graft polymerization of the vinyl polymer using this radical polymerization start group is known as indicated to a polymer journal, the 22nd volume, and 827 pages (1990).

[0004]So that it may be indicated to Society of Polymer Science,Japan proceedings, the 40th volume, and 1686 pages (1991), The graft of the polymer which has a COOK basis and a  $\text{CO}^+\text{ClO}_4^-$  group in a pendant is carried out to the non-subtlety particle surface, By using a COOK basis as a polymerization start group, and carrying out anionic polymerization by making this graft chain into a scaffold, furthermore, or carrying out cationic polymerization by using a  $\text{CO}^+\text{ClO}_4^-$  group as a polymerization start group, Making the amount of grafts of

polymer to a non-subtlety particle surface increase, and raising the dispersibility of inorganic particles is examined.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, it was called for that the amount of grafts of polymer may be insufficient for the former method, it may be unable to reveal sufficient dispersibility, and raises the graft efficiency of vinyl polymer further by the target use.

[0006]There was a problem that its adjustment of reaction conditions, such as pH, concentration, and temperature, is complicated since the latter method is based on a cationic polymerization method or an anionic polymerization method while it is useful as a method to which the amount of grafts of polymer is made to increase, control of a reaction was complicated, or the monomer which can polymerize received restrictions.

[0007]While this invention is made paying attention to the problem of these former and the purpose can raise the graft efficiency of vinyl polymer to inorganic particles, Control of a polymerization reaction is easy and providing the manufacturing method of little graft-ized vinyl polymer has restrictions of the vinyl monomer used for a polymerization reaction.

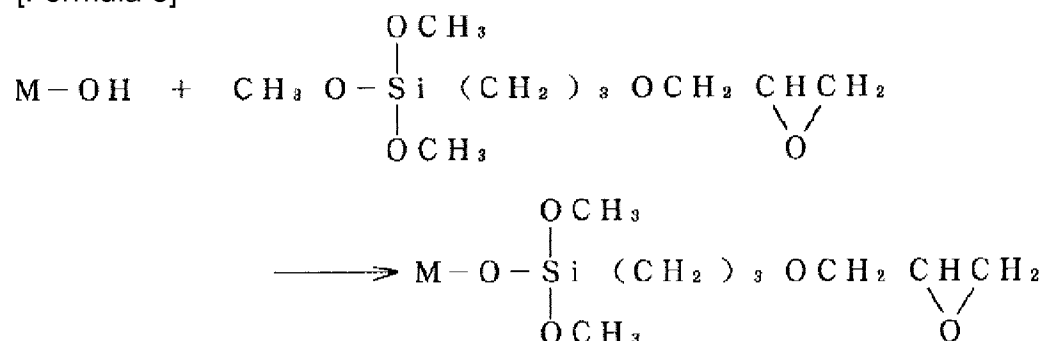
[0008]

[Means for Solving the Problem]To achieve the above objects, in a manufacturing method of graft-ized vinyl polymer of this invention. A peroxy group or azo introduced into the surface of inorganic particles is made into a polymerization initiator, The radical polymerization of a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by the above-izing 1 or \*\* 2, and the vinyl monomer which has copolymeric to the vinyl monomer is carried out at temperature of 90 \*\* or less, The graft polymerization of the vinyl polymer which has a peroxy carbonate group in a side chain is carried out to the surface of said inorganic particle, It is characterized by carrying out the radical polymerization of the target vinyl monomer by making into a polymerization initiator a peroxy carbonate group contained in a graft chain of the non-subtlety particle surface concerned at temperature over 90 more \*\*.

[0009]Next, each constituent features of this invention are explained in detail. First, inorganic particles used by this invention are explained. This inorganic particle is not limited especially as long as it has a reactant group which can introduce into that surface a peroxy group or azo which is a polymerization start group. For example, silica, titanium oxide, ferrites, carbon black, etc. are applicable. There are also no restrictions of the particle diameter and it is broadly considered as an object from a several nanometers ultrafine particle to a thing of a several 100-micrometer order which has comparatively large particle diameter.

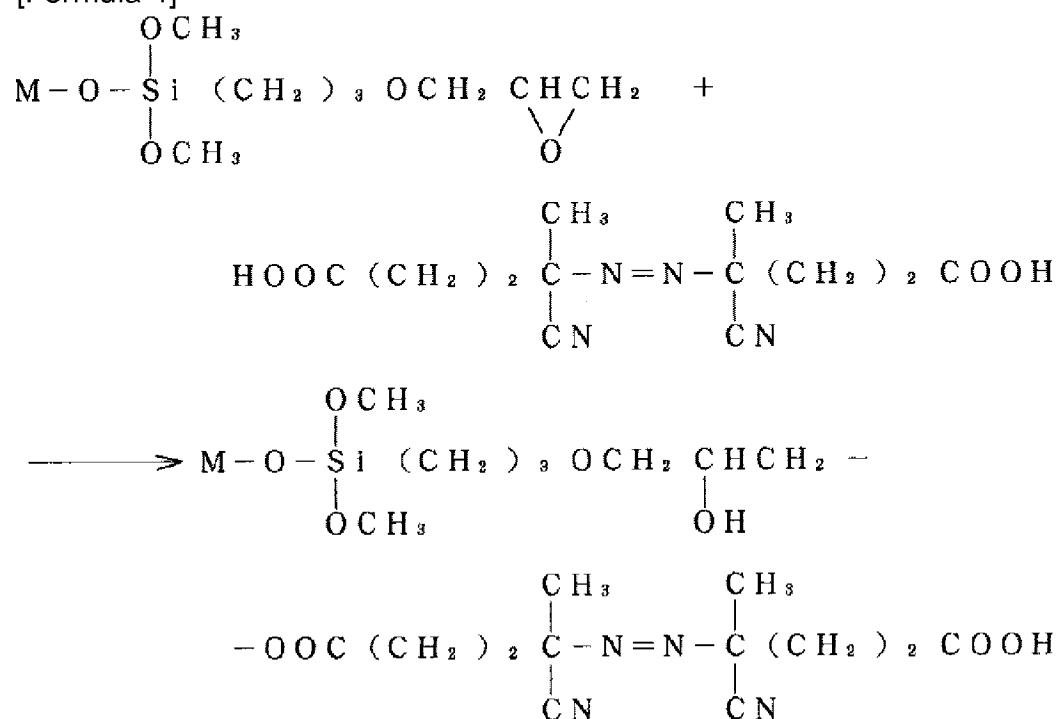
[0010]Next, how to carry out the graft copolymerization of the peroxy group content vinyl polymer to this non-subtlety particle surface is explained. About introduction of a peroxy group to a non-subtlety particle surface, or azo, it is carried out in accordance with a publicly known method. For example, azo can be introduced into the surfaces, such as silica, titanium oxide,

[Formula 3]



[0013]

[Formula 4]



http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi\_ejje?atw\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ip... 5/20/2009

is shown by \*\* 1 or 2, and this and the vinyl monomer which has copolymeric under the conditions which make the peroxy group concerned or azo the source of a polymerization start. The blending ratio of the compound of \*\* 1 and 2 has one to 100 preferred weight section to vinyl monomer 100 copolymeric weight section. In less than one weight section, in the graft-ized reaction of vinyl polymer performed by a next stage, since improvement in graft efficiency cannot call it fitness, it is not desirable. Even if it exceeds 100 weight sections, the improvement beyond constant value is not found, but has a problem on which a manufacturing cost rises, and that of the graft efficiency of vinyl polymer is not preferred.

[0015]What 10 hour half life period temperature for which it asked by the pyrolysis in the cumene of 0.02-mol [l. ] concentration is in 100-105 \*\* as a vinyl monomer shown by the above-izing 1 or \*\* 2, and has activation energy in the range of 32 - 35 kcal/mol is preferred. In order to control the pyrolysis of the peroxy carbonate group introduced into vinyl polymer, it is required to polymerize at the temperature of 90 \*\* or less. When the polymerization time is 80-90 \*\* in polymerization temperature, the case below less than 12 hours and 80 \*\* is preferred because of economical efficiency, in order that considering it as less than 15 hours may control the pyrolysis of a peroxy carbonate group.

[0016]As a polymerization method used for this invention, a publicly known solution polymerization method, a mass polymerization method, etc. are adopted conventionally. It is preferred to polymerize in the vinyl monomer which dissolves the inside of the good solvent of the peroxy group content vinyl polymer graft-ized especially or the vinyl polymer concerned.

[0017]As a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by \*\* 1 in this invention, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexylperoxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexylperoxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-HEKISHIRUPERUOKISHIAKURIRO yloxy ethoxyethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, etc. are raised.

[0018]As a vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by \*\* 2, t-butylperoxy allyl carbonate, t-amyl peroxy allyl carbonate, t-hexylperoxy allyl carbonate, t-butylperoxy metallyl carbonate, t-amyl peroxy metallyl carbonate, t-hexylperoxy metallyl carbonate, etc. are raised.

[0019]t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate among the vinyl monomers shown by the above-izing 1 or \*\* 2, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy allyl carbonate, and t-butylperoxy metallyl carbonate are used suitably.

[0020]The copolymeric vinyl monomer used by this invention should just have a compound of the above-izing 1 or \*\* 2, and copolymeric, and is suitably chosen according to the use for

which graft-ized inorganic matter particles are used. That is, it is broadly chosen from the hydrophilic vinyl monomer which forms water-soluble polymer to the hydrophobic vinyl monomer which forms a hydrophobic polymer.

[0021]For example, as the vinyl monomer of \*\* 1, and a vinyl monomer which has copolymeric, they are methyl acrylate and/or methyl methacrylate. [It is named methyl acrylate generically below (meta). It is ] like the following. Ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta)-n-propyl, (Meta) Acrylic acid isopropyl, metaglycidyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-t-butyl, acrylic acid (meta)-2-ethylhexyl, (Meta) Acrylic acid octyl, acrylic acid (meta) lauryl, acrylic acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid (meta) benzyl, (Meta) Acrylic acid - Acrylic ester, such as N and N-dimethylaminoethyl (meta), (Meta) Acrylic acid hydroxyl ethyl ester, acrylic acid (meta) hydroxy propyl ester, (Meta) The hydroxy ester of acrylic acid like acrylic acid-3-Krol 2-hydroxy propyl ester (meta), (Meta) Acrylic acid triethylene glycol ester, ester of the polyethylene glycol of acrylic acid and polypropylene glycol like acrylic acid (meta) dipropyleneglycol ester (meta), Aromatic vinyl type monomers, such as styrene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene, acrylamide (meta), Amide group content vinyl system monomers, such as N-methylol(metha) acrylamide, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, N-(meta) acryloyl morpholine, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, acrylic acid (meta), itaconic acid, etc. are raised. These vinyl monomers may be used alone and may use two or more sorts together as a copolymer component.

[0022]As the vinyl monomer of \*\* 2, and a vinyl monomer which has copolymeric, a disconjugation mold vinyl monomer like carboxylic acid vinyl ester, such as formic acid vinyl, vinyl acetate, vinyl propionate, and stearic acid vinyl, or VCM/PVC is raised. These monomers may use together and use one sort or two sorts or more.

[0023]Next, how to graft-ize a vinyl monomer further by making the peroxy group in vinyl polymer into a polymerization initiator is explained using the inorganic particles which were obtained by the aforementioned method and which have peroxy group content vinyl polymer as a graft chain.

[0024]In this graft-ized reaction, once the particles by which peroxy group content vinyl polymer was graft-ized are isolated from the inside of said polymerization system, they may be used, and while they had made it exist in said polymerization system, they may be continued and used. It is appropriate to carry out in the good solvent to peroxy group content vinyl polymer on the surface of a particle and the graft-ized polymer. The preparation conditions in particular of particles and a vinyl monomer that peroxy group content vinyl polymer was graft-ized do not receive restrictions, but \*\*\*\* setting out is carried out by the purpose.

[0025]It is preferred to perform a graft-ized reaction above 90 \*\* from a graft efficiency side and a point of economical efficiency, and it is still more preferred to carry out in the range which is

100-130 °C. The temperature below 90 °C shows the tendency for a reaction to take a long time and for graft efficiency to also fall. Even if it exceeds 130 °C, the tendency for graft efficiency to fall is shown.

[0026]The vinyl monomer used at a graft-ized reaction does not have limitation, and is broadly chosen by the purpose. For example, various kinds of above vinyl monomers can be used. When the polymerization conversion of the graft-ized reaction time of peroxy group content vinyl polymer is not so high, temperature up of the residual vinyl monomer can be carried out to not less than 90 °C, without isolating, and a polymerization can also be continued as it is. In this case, to vinyl monomer 100 weight section, although the vinyl monomer of the above-izing 1 and 2 will also be used for a polymerization reaction, if 1 or the compound of 2 is 30 or less weight sections, evil will not arise substantially. It is also a desirable method to carry out temperature up to not less than 90 °C, and to polymerize after adding the target vinyl monomer in a polymerization system.

[0027]Measurement of the graft efficiency of the graft-ized reaction time of this invention and a graft rate is possible by a publicly known method. For example, centrifugation operation is performed until the graft-ized inorganic particles dissociate thoroughly after dilution adjustment with the good solvent of the vinyl polymer which uses the reactant or reaction solution of the specified quantity for a graft-ized reaction as indicated to the 22nd volume of a polymer journal, and 827 pages (1990). Subsequently, the taken-out graft-ized inorganic matter particles can be dried and it can ask by performing a Soxhlet extraction further.

[0028]

[Function]A peroxy group or azo is introduced into the surface of inorganic particles in accordance with a conventional method, and the peroxy group or azo of this non-subtlety particle surface is made into a polymerization initiator, The radical polymerization of the specific vinyl monomer which has a peroxy carbonate group shown by above-mentioned 1 or 2, and this and the vinyl monomer which has copolymeric is carried out with the low polymerization temperature of 90 °C or less. And the vinyl polymer which has a peroxy carbonate group in a side chain is graft-ized by the inorganic particle surface.

[0029]Since this polymerization reaction is performed at low temperature 90 °C or less, decomposition of the vinyl monomer which has a peroxy carbonate group is controlled, and the peroxy carbonate group used as the polymerization initiator of a next stage remains efficiently. This polymerization is performed easily and smoothly by the radical polymerization.

[0030]Next, the radical polymerization of the vinyl monomer is carried out at the temperature over 90 °C by making into a polymerization initiator the peroxy carbonate group contained in the graft chain of a non-subtlety particle surface. And the graft of the vinyl polymer is carried out to a non-subtlety particle surface, and graft-ized vinyl polymer is manufactured. In this polymerization reaction, graft-ization is efficiently performed using the peroxy carbonate group

contained in the graft chain of a non-subtlety particle surface.

[0031]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely. The cable address of the vinyl monomer which has the peroxy carbonate group used in each example, the cable address of a vinyl monomer used for the polymerization, and the characteristic of the inorganic particles used for the graft-ized reaction are shown below. In each example, % expresses weight % and a part expresses a weight section.

MEC: t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate AEC:t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate AC:t-butylperoxy allyl carbonate MMA : Methyl methacrylate St:styrene AN : Acrylonitrile DMAAm: Dimethylacrylamide VAc:vinyl-acetate silica: Mean-particle-diameter =16nm, specific surface area =200m<sup>2</sup>/g, OH radical =1.37 mmol/g (product [ made from Japanese Aerosil, Inc. ] Aerosil 200)

Titanium oxide: Mean-particle-diameter =120nm, specific surface area =90-150m<sup>2</sup>/g, OH radical =0.77 mmol/g (Titan Kogyo K STT-made from K. 30)

Ferrite: Mean-particle-diameter [ of 15 nm ], and specific surface area =110m<sup>2</sup>/g, OH radical =0.50 mmol/g (Ultrafine nickelzinc ferrite by Sumitomo Cement Co., Ltd.)

(Reference example 1) Azo was introduced into the surface in accordance with the method a polymer journal, the 22nd volume, and given in 827 page (1990), using silica, titanium oxide, and a ferrite as inorganic particles. The reaction was advanced as follows.

[0032] Five copies of 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane, said ten copies of each inorganic particle, and 95 copies of toluene were taught to the reactor provided with the thermometer, the agitator, and the reflux condenser, and it heated at 110 \*\*, and stirred at the temperature for 8 hours. After-reaction inorganic matter particles were taken out, the Soxhlet extraction using methanol was performed, the unreacted material was removed, and the inorganic particles into which the glycidoxy group was introduced were obtained.

[0033] Next, said nine copies of inorganic particles, 1.5 copies of 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid), 0.2 copy of alpha-picoline, and 150 copies of DMSO were taught to said reactor, and the reaction was performed at 50 \*\* for 5 hours. Methanol washed each inorganic particle after the reaction, and the inorganic particles which carried out reduced pressure drying at 25 more \*\*, and introduced azo were obtained.

[0034] The introduction amount of azo was computed from the nitrogen volume by ultimate analysis about each inorganic particle. As a result, as for the amount of azoes of the silica surface, the amount of azoes on 0.05 mmol/g and the surface of a ferrite of the amount of azoes on 0.07 mmol/g and the surface of titanium oxide was 0.03 mmol/g.

[0035] Hereafter, the azo content inorganic matter particles obtained with the above are called azo silica, azotitanium oxide, and an azo ferrite, respectively.

## (Example 1)

(1) The reactor provided with the graft-ized reaction temperature meter, agitator, and reflux condenser of peroxy group content vinyl polymer, It heated at 80 \*\*, blowing nitrogen gas, the mixed solution which consists of five copies of azo silica, 16 copies of St, four copies of MEC (s), and 25 copies of toluene was prepared, and the radical polymerization was performed for 10 hours. Polymerization conversion was 45% as a result of measuring the amount of residual St, and the amount of MEC(s) by gas chromatogram (henceforth GC).

[0036]150 copies of toluene was added and diluted to reaction \*\*\*\* after cooling. Diluted solution was moved to the centrifuge tube, and by 12000 rpm and the centrifugation operation of 1 hour, the silica by which polymer was graft-ized was settled thoroughly and taken out. Then, silica was supplied in 200 copies of toluene, it was immersed at 50 \*\* for 3 hours, and unreacted vinyl polymer and monomer were removed. After repeating this operation twice, reduced pressure drying was carried out at 25 \*\*, and the graft rate was searched for with the following formula.

[0037]
$$\text{Graft rate} = \frac{(\text{inorganic particle weight before reaction} - \text{inorganic particle weight after reaction})}{(\text{inorganic particle weight before reaction})} \times 100$$
, as a result a graft rate were 32%.

(2) Five copies of graft-ized silica obtained above (1), 20 copies of St, and 25 copies of toluene were taught to the same reaction apparatus as the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, and the radical polymerization reaction was performed at 110 \*\* for 10 hours.

[0038]After ending reaction, when the graft rate was searched for by the same method as the above (1), it was shown that it is 45%. From this result, it asked for the graft efficiency of vinyl polymer on the basis of azo silica (silica before the graft-ized reaction of (1)) according to the following formula.

[0039]It was shown that graft efficiency  $= \frac{(\text{weight of azo silica after reaction} - \text{weight of azo silica before reaction})}{(\text{weight of azo silica before reaction})} \times 100$ , as a result graft efficiency are dramatically as good as 91%.

(Example 2) After the end of the same reaction as (1) of Example 1, temperature up was succeedingly carried out to 110 \*\*, and the radical polymerization reaction was continued for further 10 hours. The polymerization conversion of St was 96%.

[0040]When graft efficiency was computed by the same method as Example 1, the good value of 78% was obtained.

(Comparative example 1) Five copies of azo silica, 20 copies of St, and 25 copies of toluene were taught to the same reaction apparatus as Example 1, it carried out at 80 \*\* and the polymerization reaction was performed at 110 more \*\* for 10 hours for 10 hours. The polymerization conversion of St was 49%.

[0041]The graft efficiency for which it asked by the same method as Example 1 was 38%.



(Comparative example 2) Except [ all ] having changed the polymerization temperature of 110 \*\* of the 2nd step in Example 2 into 87 \*\*, it polymerized on the same conditions as Example 2. As a result, graft efficiency was 42%.

[0042]As mentioned above, the graft efficiency excellent in Examples 1 and 2 was attained by easy operation. On the other hand, in the case (comparative example 2) where the case (comparative example 1) of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2, and the polymerization temperature of the 2nd step are outside the range of this invention 90 \*\* or less, graft efficiency fell to the degree very much.

(Example 3)

(1) It heated at 75 \*\*, blowing nitrogen gas into the reactor used in graft-ized reaction example 1 of peroxy group content vinyl polymer, the mixed solution which consists of five copies of azo ferrites, 35 copies of VAc(s), five copies of AC, and 75 copies of ethyl acetate was prepared, and the radical polymerization was performed for 8 hours. Polymerization conversion was 70%.

[0043]Subsequently, it asked for graft efficiency by the same method as Example 1 except having used ethyl acetate for the change of toluene of Example 1. As a result, it was shown that graft efficiency is 28%.

(2) Five copies of graft-ized ferrites obtained with the secondary graft-ized reaction above (1) of the vinyl monomer from graft-ized vinyl polymer, 20 copies of MMA, and 25 copies of ethyl acetate were prepared into autoclave, and the radical polymerization reaction was performed at 120 \*\* for 5 hours.

[0044]After ending reaction, when the graft rate was searched for by the same method as the above (1), it was shown that it is 41%. From this result, it was shown that the graft efficiency of vinyl polymer on the basis of an azo ferrite (ferrite before the graft-ized reaction of (1)) is dramatically as good as 79%.

(Comparative example 3) The mixed solution which becomes the same reaction apparatus as Example 1 from five copies of azo ferrites, 40 copies of VAc(s), and 75 copies of ethyl acetate was prepared, and the polymerization was performed for 15 hours. Polymerization conversion was 75%.

[0045]Subsequently, it asked for graft efficiency by the same method as Example 1 except having used ethyl acetate instead of toluene of Example 1. As a result, it was shown that graft efficiency is 30%.

[0046]As mentioned above, in the case of the conventional method which does not use the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 to good graft efficiency having been attained in Example 3 (comparative example 3), graft efficiency was low.

(Examples 4-7, comparative examples 4-6) Vinyl polymer and the various vinyl monomers which have the azo inorganic matter particles of a kind and quantity and peroxy carbonate

group which are shown in the following tables 1 and 2 were taught into methyl cellosolve, and the graft-ized reaction was performed. Polymerization conditions and a polymerization result are combined with Tables 1 and 2, and are shown. Graft efficiency was measured by the same method as Example 1 using the solvent used for the polymerization.

[0047]

[Table 1]

実施例又は比較例		実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	5.0	5.0	—	—
	アゾフェライト	—	—	5.0	5.0
	アゾシリカ	—	—	—	—
	M E C	—	—	—	—
	A E C	3.0	—	2.0	—
	メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0
	S t	19.5	21.7	—	—
	A N	7.5	8.3	—	—
	M M A	—	—	28.0	30.0
	D M A A m	—	—	—	—
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×10 —	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		98	41	102	44

[0048]

[Table 2]

実施例又は比較例		実施例 6	実施例 7	比較例 6
混合物組成 (部)	アゾ酸化チタン	—	—	—
	アゾフェライト	—	—	—
	アゾシリカ	5.0	5.0	5.0
	M E C	4.0	4.0	—
	A E C	—	—	—
	メチルセロソルブ	95.0	95.0	95.0
	S t	—	—	—
	A N	—	—	—
	M M A	23.0	—	—
	D M A A m	23.0	46.0	50.0
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		114	108	48

[0049]The graft efficiency excellent in Examples 4-7 was obtained from the result of Table 1 and 2. On the other hand, graft efficiency was low when not using the above-izing 1 or the vinyl monomer of 2 (comparative examples 4-6).

[0050]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, in this invention, it used polymerizing gradually with predetermined polymerization temperature using the vinyl monomer of specific structure which has a peroxy carbonate group.

Since it polymerizes by a radical polymerization method by that cause while being able to raise the graft efficiency of vinyl polymer to a non-subtlety particle surface, control of a polymerization reaction does so the outstanding effect that it is easy and there are few restrictions of vinyl polymer.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295052

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 292/00	M C Q	7142-4 J		
4/32	M E T	7167-4 C		
291/00	M P Z	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-104917

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 坪川 紀夫  
新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地

(72)発明者 押部 義宏  
愛知県知多郡武豊町字鹿子田7番地

(72)発明者 大村 博  
愛知県知多郡武豊町字六貫山5丁目3番地  
1号

(74)代理人 弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 グラフト化ビニルポリマーの製造方法

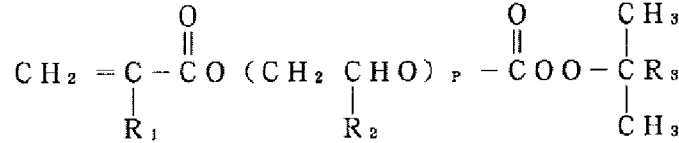
(57)【要約】

【目的】 無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供する。

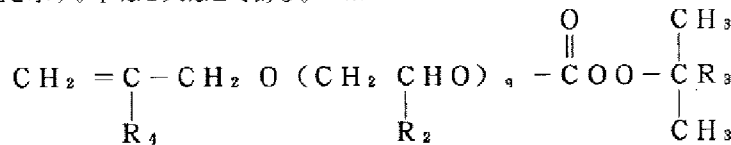
【構成】 無機微粒子の表面に常法により導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、ペルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の重合温度で共重合され、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト重合される。次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を越える温度でビニルモノマーが重合され、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされることにより、グラフト化ビニルポリマーが製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、下記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマ\*



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub>は炭素数1～5のアルキル基を示す。pは1又は2である。 ※



式中、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>3</sub>は炭素数1～5のアルキル基、R<sub>4</sub>は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。qは0、1又は2である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材、さらには磁性付与材や磁性流体等として利用される無機微粒子について、その表面に種々のビニルポリマーを効率良くグラフト化できるグラフト化ビニルポリマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】各種無機微粒子を磁性付与材として利用する場合や、高分子材料の改質材、高分子材料との複合材として利用する場合、無機微粒子が有機溶剤や各種の有機材料、各種高分子材料中でより均一に分散することが求められる。この分散性を向上させるには、無機微粒子間に働く結合力を小さくするか、あるいは分散媒との親和性を良くする必要がある。

【0003】この手段として、無機微粒子表面に分散媒と親和性の良いポリマー鎖をグラフトすることが有効な方法である。例えばポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載されているように、ペルオキシ基又はアゾ基を無機微粒子の表面に導入し、このラジカル重合開始基を利用してビニルポリマーをグラフト重合することが知られている。

【0004】また、高分子学会予稿集、第40巻、1686頁(1991)に記載されるように、ペンダントにCOOK基やCO<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>基を持つポリマーを無機微粒子表面にグラフトしておき、さらにこのグラフト鎖を足場としてCOOK基を重合開始基としてアニオン重合するか、あるいはCO<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>基を重合開始基と★50

\*ーを前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越える温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とするビニルモノマーをラジカル重合することを特徴とするグラフト化ビニルポリマーの製造方法。

## 【化1】

20★してカチオン重合をすることにより、無機微粒子表面へのポリマーのグラフト量を増加させて無機微粒子の分散性を向上させることが検討されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法は、目的とする用途によってポリマーのグラフト量が不足して十分な分散性が発現できない場合もあり、ビニルポリマーのグラフト効率をさらに向上させることが求められていた。

【0006】また、後者の方法は、ポリマーのグラフト量を増加させる方法として有用な反面、カチオン重合法あるいはアニオン重合法によるため、pH、濃度、温度などの反応条件の調整が複雑で、反応の制御が煩雑であったり、重合可能なモノマーが制約を受けるという問題があった。

【0007】本発明はこれら従来の問題に着目してなされたものであって、その目的は無機微粒子へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合反応の制御が容易で、重合反応に用いるビニルモノマーの制約が少ないグラフト化ビニルポリマーの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のグラフト化ビニルポリマーの製造方法では、無機微粒子の表面に導入されたペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前記化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーと同ビニルモノマーに対し共重合性を有するビニルモノマーとを90℃以下の温度でラジカル重合して、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーを前記無機微粒子の表面にグラフト重合し、さらに90℃を越え

る温度で当該無機微粒子表面のグラフト鎖に含有される  
 ペルオキシカーボネート基を重合開始剤として目的とす  
 るビニルモノマーをラジカル重合することを特徴として  
 いる。

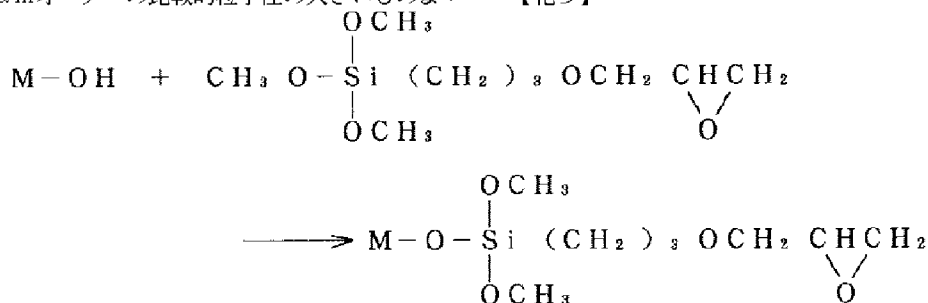
【0009】次に、本発明の各構成要件について詳細に説明する。まず、本発明で使用される無機微粒子について説明する。この無機微粒子はその表面に、重合開始基であるペルオキシ基又はアゾ基を導入できる反応性基を有する限り特に限定されない。例えば、シリカ、酸化チタン、フェライト類、カーボンブラック等が対象となる。またその粒子径の制約もなく、数nmの超微粒子から数100 $\mu$ mオーダーの比較的粒子径の大きいものまで\*

\*で幅広く対象とされる。

【0010】次に、この無機微粒子表面にペルオキシ基含有ビニルポリマーをグラフト共重合する方法について説明する。無機微粒子表面へのペルオキシ基又はアゾ基の導入については、公知の方法に従って行われる。例えば、ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)に記載される方法によって、アゾ基をシリカ、酸化チタン、フェライト等の表面に導入できる。すなわち、無機微粒子表面に存在するOH基を反応点とし、下記の化3及び化4に示した反応式に従って導入される。

【 0 0 1 1 】

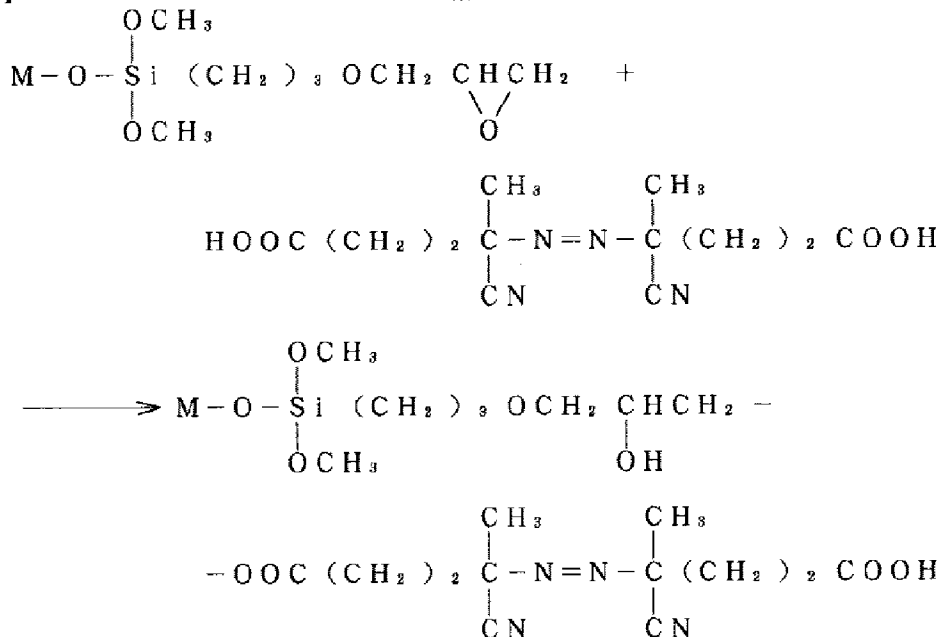
【化3】



【0012】但し、Mは無機微粒子を表す。

※【化4】

【0013】



【0014】次に、無機微粒子表面へのペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応によるグラフト化ビニルポリマーの製造方法について説明する。グラフト化ビニルポリマーは、前記のような方法で準備した、表面にペルオキシ基又はアゾ基を有する無機微粒子の存在下で、当該ペルオキシ基又はアゾ基を重合開始源とする条件下で、目的とするビニルポリマーを構成し、かつ化1又は2で示される化合物と、これと共重合性を有するビ★50

★ニルモノマーとのラジカル共重合反応によって合成される。化1、2の化合物の配合割合は、共重合性のビニルモノマー100重量部に対し、1~100重量部が好ましい。1重量部未満では、次段階で行なうビニルポリマーのグラフト化反応において、グラフト効率の向上が良好とは言えないため好ましくない。100重量部を越えてもビニルポリマーのグラフト効率は一定値以上の改善は見られず、製造コストが上昇する問題があり好ましく

ない。

【0015】前記化1又は化2で示されるビニルモノマーとしては、0.02mol/l濃度のクメン中で熱分解により求めた10時間半減期温度が100～105℃、活性化エネルギーが32～35kcal/molの範囲にあるものが好適である。ビニルポリマーに導入されたペルオキシカーボネート基の熱分解を抑制するために、90℃以下の温度で重合することが必要である。重合時間は、重合温度が80～90℃の場合は12時間以内、80℃未満の場合は15時間以内とすることがペル

オキシカーボネート基の熱分解を抑制するため及び経済性のために好ましい。

【0016】本発明に用いられる重合方法としては、従来公知の溶液重合法、塊状重合法等が採用される。特に、グラフト化するペルオキシ基含有ビニルポリマーの良溶剤中又は当該ビニルポリマーを溶解するビニルモノマー中で重合することが好ましい。

【0017】本発明において化1で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーとしては、  
 10  
 20  
 30  
 40  
 50  
 60  
 70  
 80  
 90  
 100  
 110  
 120  
 130  
 140  
 150  
 160  
 170  
 180  
 190  
 200  
 210  
 220  
 230  
 240  
 250  
 260  
 270  
 280  
 290  
 300  
 310  
 320  
 330  
 340  
 350  
 360  
 370  
 380  
 390  
 400  
 410  
 420  
 430  
 440  
 450  
 460  
 470  
 480  
 490  
 500  
 510  
 520  
 530  
 540  
 550  
 560  
 570  
 580  
 590  
 600  
 610  
 620  
 630  
 640  
 650  
 660  
 670  
 680  
 690  
 700  
 710  
 720  
 730  
 740  
 750  
 760  
 770  
 780  
 790  
 800  
 810  
 820  
 830  
 840  
 850  
 860  
 870  
 880  
 890  
 900  
 910  
 920  
 930  
 940  
 950  
 960  
 970  
 980  
 990  
 1000  
 1010  
 1020  
 1030  
 1040  
 1050  
 1060  
 1070  
 1080  
 1090  
 1100  
 1110  
 1120  
 1130  
 1140  
 1150  
 1160  
 1170  
 1180  
 1190  
 1200  
 1210  
 1220  
 1230  
 1240  
 1250  
 1260  
 1270  
 1280  
 1290  
 1300  
 1310  
 1320  
 1330  
 1340  
 1350  
 1360  
 1370  
 1380  
 1390  
 1400  
 1410  
 1420  
 1430  
 1440  
 1450  
 1460  
 1470  
 1480  
 1490  
 1500  
 1510  
 1520  
 1530  
 1540  
 1550  
 1560  
 1570  
 1580  
 1590  
 1600  
 1610  
 1620  
 1630  
 1640  
 1650  
 1660  
 1670  
 1680  
 1690  
 1700  
 1710  
 1720  
 1730  
 1740  
 1750  
 1760  
 1770  
 1780  
 1790  
 1800  
 1810  
 1820  
 1830  
 1840  
 1850  
 1860  
 1870  
 1880  
 1890  
 1900  
 1910  
 1920  
 1930  
 1940  
 1950  
 1960  
 1970  
 1980  
 1990  
 2000  
 2010  
 2020  
 2030  
 2040  
 2050  
 2060  
 2070  
 2080  
 2090  
 2100  
 2110  
 2120  
 2130  
 2140  
 2150  
 2160  
 2170  
 2180  
 2190  
 2200  
 2210  
 2220  
 2230  
 2240  
 2250  
 2260  
 2270  
 2280  
 2290  
 2300  
 2310  
 2320  
 2330  
 2340  
 2350  
 2360  
 2370  
 2380  
 2390  
 2400  
 2410  
 2420  
 2430  
 2440  
 2450  
 2460  
 2470  
 2480  
 2490  
 2500  
 2510  
 2520  
 2530  
 2540  
 2550  
 2560  
 2570  
 2580  
 2590  
 2600  
 2610  
 2620  
 2630  
 2640  
 2650  
 2660  
 2670  
 2680  
 2690  
 2700  
 2710  
 2720  
 2730  
 2740  
 2750  
 2760  
 2770  
 2780  
 2790  
 2800  
 2810  
 2820  
 2830  
 2840  
 2850  
 2860  
 2870  
 2880  
 2890  
 2900  
 2910  
 2920  
 2930  
 2940  
 2950  
 2960  
 2970  
 2980  
 2990  
 3000  
 3010  
 3020  
 3030  
 3040  
 3050  
 3060  
 3070  
 3080  
 3090  
 3100  
 3110  
 3120  
 3130  
 3140  
 3150  
 3160  
 3170  
 3180  
 3190  
 3200  
 3210  
 3220  
 3230  
 3240  
 3250  
 3260  
 3270  
 3280  
 3290  
 3300  
 3310  
 3320  
 3330  
 3340  
 3350  
 3360  
 3370  
 3380  
 3390  
 3400  
 3410  
 3420  
 3430  
 3440  
 3450  
 3460  
 3470  
 3480  
 3490  
 3500  
 3510  
 3520  
 3530  
 3540  
 3550  
 3560  
 3570  
 3580  
 3590  
 3600  
 3610  
 3620  
 3630  
 3640  
 3650  
 3660  
 3670  
 3680  
 3690  
 3700  
 3710  
 3720  
 3730  
 3740  
 3750  
 3760  
 3770  
 3780  
 3790  
 3800  
 3810  
 3820  
 3830  
 3840  
 3850  
 3860  
 3870  
 3880  
 3890  
 3900  
 3910  
 3920  
 3930  
 3940  
 3950  
 3960  
 3970  
 3980  
 3990  
 4000  
 4010  
 4020  
 4030  
 4040  
 4050  
 4060  
 4070  
 4080  
 4090  
 4100  
 4110  
 4120  
 4130  
 4140  
 4150  
 4160  
 4170  
 4180  
 4190  
 4200  
 4210  
 4220  
 4230  
 4240  
 4250  
 4260  
 4270  
 4280  
 4290  
 4300  
 4310  
 4320  
 4330  
 4340  
 4350  
 4360  
 4370  
 4380  
 4390  
 4400  
 4410  
 4420  
 4430  
 4440  
 4450  
 4460  
 4470  
 4480  
 4490  
 4500  
 4510  
 4520  
 4530  
 4540  
 4550  
 4560  
 4570  
 4580  
 4590  
 4600  
 4610  
 4620  
 4630  
 4640  
 4650  
 4660  
 4670  
 4680  
 4690  
 4700  
 4710  
 4720  
 4730  
 4740  
 4750  
 4760  
 4770  
 4780  
 4790  
 4800  
 4810  
 4820  
 4830  
 4840  
 4850  
 4860  
 4870  
 4880  
 4890  
 4900  
 4910  
 4920  
 4930  
 4940  
 4950  
 4960  
 4970  
 4980  
 4990  
 5000  
 5010  
 5020  
 5030  
 5040  
 5050  
 5060  
 5070  
 5080  
 5090  
 5100  
 5110  
 5120  
 5130  
 5140  
 5150  
 5160  
 5170  
 5180  
 5190  
 5200  
 5210  
 5220  
 5230  
 5240  
 5250  
 5260  
 5270  
 5280  
 5290  
 5300  
 5310  
 5320  
 5330  
 5340  
 5350  
 5360  
 5370  
 5380  
 5390  
 5400  
 5410  
 5420  
 5430  
 5440  
 5450  
 5460  
 5470  
 5480  
 5490  
 5500  
 5510  
 5520  
 5530  
 5540  
 5550  
 5560  
 5570  
 5580  
 5590  
 5600  
 5610  
 5620  
 5630  
 5640  
 5650  
 5660  
 5670  
 5680  
 5690  
 5700  
 5710  
 5720  
 5730  
 5740  
 5750  
 5760  
 5770  
 5780  
 5790  
 5800  
 5810  
 5820  
 5830  
 5840  
 5850  
 5860  
 5870  
 5880  
 5890  
 5900  
 5910  
 5920  
 5930  
 5940  
 5950  
 5960  
 5970  
 5980  
 5990  
 6000  
 6010  
 6020  
 6030  
 6040  
 6050  
 6060  
 6070  
 6080  
 6090  
 6100  
 6110  
 6120  
 6130  
 6140  
 6150  
 6160  
 6170  
 6180  
 6190  
 6200  
 6210  
 6220  
 6230  
 6240  
 6250  
 6260  
 6270  
 6280  
 6290  
 6300  
 6310  
 6320  
 6330  
 6340  
 6350  
 6360  
 6370  
 6380  
 6390  
 6400  
 6410  
 6420  
 6430  
 6440  
 6450  
 6460  
 6470  
 6480  
 6490  
 6500  
 6510  
 6520  
 6530  
 6540  
 6550  
 6560  
 6570  
 6580  
 6590  
 6600  
 6610  
 6620  
 6630  
 6640  
 6650  
 6660  
 6670  
 6680  
 6690  
 6700  
 6710  
 6720  
 6730  
 6740  
 6750  
 6760  
 6770  
 6780  
 6790  
 6800  
 6810  
 6820  
 6830  
 6840  
 6850  
 6860  
 6870  
 6880  
 6890  
 6900  
 6910  
 6920  
 6930  
 6940  
 6950  
 6960  
 6970  
 6980  
 6990  
 7000  
 7010  
 7020  
 7030  
 7040  
 7050  
 7060  
 7070  
 7080  
 7090  
 7100  
 7110  
 7120  
 7130  
 7140  
 7150  
 7160  
 7170  
 7180  
 7190  
 7200  
 7210  
 7220  
 7230  
 7240  
 7250  
 7260  
 7270  
 7280  
 7290  
 7300  
 7310  
 7320  
 7330  
 7340  
 7350  
 7360  
 7370  
 7380  
 7390  
 7400  
 7410  
 7420  
 7430  
 7440  
 7450  
 7460  
 7470  
 7480  
 7490  
 7500  
 7510  
 7520  
 7530  
 7540  
 7550  
 7560  
 7570  
 7580  
 7590  
 7600  
 7610  
 7620  
 7630  
 7640  
 7650  
 7660  
 7670  
 7680  
 7690  
 7700  
 7710  
 7720  
 7730  
 7740  
 7750  
 7760  
 7770  
 7780  
 7790  
 7800  
 7810  
 7820  
 7830  
 7840  
 7850  
 7860  
 7870  
 7880  
 7890  
 7900  
 7910  
 7920  
 7930  
 7940  
 7950  
 7960  
 7970  
 7980  
 7990  
 8000  
 8010  
 8020  
 8030  
 8040  
 8050  
 8060  
 8070  
 8080  
 8090  
 8100  
 8110  
 8120  
 8130  
 8140  
 8150  
 8160  
 8170  
 8180  
 8190  
 8200  
 8210  
 8220  
 8230  
 8240  
 8250  
 8260  
 8270  
 8280  
 8290  
 8300  
 8310  
 8320  
 8330  
 8340  
 8350  
 8360  
 8370  
 8380  
 8390  
 8400  
 8410  
 8420  
 8430  
 8440  
 8450  
 8460  
 8470  
 8480  
 8490  
 8500  
 8510  
 8520  
 8530  
 8540  
 8550  
 8560  
 8570  
 8580  
 8590  
 8600  
 8610  
 8620  
 8630  
 8640  
 8650  
 8660  
 8670  
 8680  
 8690  
 8700  
 8710  
 8720  
 8730  
 8740  
 8750  
 8760  
 8770  
 8780  
 8790  
 8800  
 8810  
 8820  
 8830  
 8840  
 8850  
 8860  
 8870  
 8880  
 8890  
 8900  
 8910  
 8920  
 8930  
 8940  
 8950  
 8960  
 8970  
 8980  
 8990  
 9000  
 9010  
 9020  
 9030  
 9040  
 9050  
 9060  
 9070  
 9080  
 9090  
 9100  
 9110  
 9120  
 9130  
 9140  
 9150  
 9160  
 9170  
 9180  
 9190  
 9200  
 9210  
 9220  
 9230  
 9240  
 9250  
 9260  
 9270  
 9280  
 9290  
 9300  
 9310  
 9320  
 9330  
 9340  
 9350  
 9360  
 9370  
 9380  
 9390  
 9400  
 9410  
 9420  
 9430  
 9440  
 9450  
 9460  
 9470  
 9480  
 9490  
 9500  
 9510  
 9520  
 9530  
 9540  
 9550  
 9560  
 9570  
 9580  
 9590  
 9600  
 9610  
 9620  
 9630  
 9640  
 9650  
 9660  
 9670  
 9680  
 9690  
 9700  
 9710  
 9720  
 9730  
 9740  
 9750  
 9760  
 9770  
 9780  
 9790  
 9800  
 9810  
 9820  
 9830  
 9840  
 9850  
 9860  
 9870  
 9880  
 9890  
 9900  
 9910  
 9920  
 9930  
 9940  
 9950  
 9960  
 9970  
 9980  
 9990  
 10000

【0018】また、化2で示されるペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーとしては、  
 10  
 20  
 30  
 40  
 50  
 60  
 70  
 80  
 90  
 100  
 110  
 120  
 130  
 140  
 150  
 160  
 170  
 180  
 190  
 200  
 210  
 220  
 230  
 240  
 250  
 260  
 270  
 280  
 290  
 300  
 310  
 320  
 330  
 340  
 350  
 360  
 370  
 380  
 390  
 400  
 410  
 420  
 430  
 440  
 450  
 460  
 470  
 480  
 490  
 500  
 510  
 520  
 530  
 540  
 550  
 560  
 570  
 580  
 590  
 600  
 610  
 620  
 630  
 640  
 650  
 660  
 670  
 680  
 690  
 700  
 710  
 720  
 730  
 740  
 750  
 760  
 770  
 780  
 790  
 800  
 810  
 820  
 830  
 840  
 850  
 860  
 870  
 880  
 890  
 900  
 910  
 920  
 930  
 940  
 950  
 960  
 970  
 980  
 990  
 1000  
 1010  
 1020  
 1030  
 1040  
 1050  
 1060  
 1070  
 1080  
 1090  
 1100  
 1110  
 1120  
 1130  
 1140  
 1150  
 1160  
 1170  
 1180  
 1190  
 1200  
 1210  
 1220  
 1230  
 1240  
 1250  
 1260  
 1270  
 1280  
 1290  
 1300  
 1310  
 1320  
 1330  
 1340  
 1350  
 1360  
 1370  
 1380  
 1390  
 1400  
 1410  
 1420  
 1430  
 1440  
 1450  
 1460  
 1470  
 1480  
 1490  
 1500  
 1510  
 1520  
 1530  
 1540  
 1550  
 1560  
 1570  
 1580  
 1590  
 1600  
 1610  
 1620  
 1630  
 1640  
 1650  
 1660  
 1670  
 1680  
 1690  
 1700  
 1710  
 1720  
 1730  
 1740  
 1750  
 1760  
 1770  
 1780  
 1790  
 1800  
 1810  
 1820  
 1830  
 1840  
 1850  
 1860  
 1870  
 1880  
 1890  
 1900  
 1910  
 1920  
 1930  
 1940  
 1950  
 1960  
 1970  
 1980  
 1990  
 2000  
 2010  
 2020  
 2030  
 2040  
 2050  
 2060  
 2070  
 2080  
 2090  
 2100  
 2110  
 2120  
 2130  
 2140  
 2150  
 2160  
 2170  
 2180  
 2190  
 2200  
 2210  
 2220  
 2230  
 2240  
 2250  
 2260  
 2270  
 2280  
 2290  
 2300  
 2310  
 2320  
 2330  
 2340  
 2350  
 2360  
 2370  
 2380  
 2390  
 2400  
 2410  
 2420  
 2430  
 2440  
 2450  
 2460  
 2470  
 2480  
 2490  
 2500  
 2510  
 2520  
 2530  
 2540  
 2550  
 2560  
 2570  
 2580  
 2590  
 2600  
 2610  
 2620  
 2630  
 2640  
 2650  
 2660  
 2670  
 2680  
 2690  
 2700  
 2710  
 2720  
 2730  
 2740  
 2750  
 2760  
 2770  
 2780  
 2790  
 2800  
 2810  
 2820  
 2830  
 2840  
 2850  
 2860  
 2870  
 2880  
 2890  
 2900  
 2910  
 2920  
 2930  
 2940  
 2950  
 2960  
 2970  
 2980  
 2990  
 3000  
 3010  
 3020  
 3030  
 3040  
 3050  
 3060  
 3070  
 3080  
 3090  
 3100  
 3110  
 3120  
 3130  
 3140  
 3150  
 3160  
 3170  
 3180  
 3190  
 3200  
 3210  
 3220  
 3230  
 3240  
 3250  
 3260  
 3270  
 3280  
 3290  
 3300  
 3310

化された微粒子とビニルモノマーの仕込み条件は特に制約を受けず、目的により適宜設定される。

【0025】グラフト化反応は、グラフト効率面、経済性の点から、90℃以上で行なうことが好ましく、100～130℃の範囲で行なうのがさらに好適である。90℃未満の温度では、反応に長時間を要し、またグラフト効率も低下する傾向を示す。また、130℃を越えてもグラフト効率が低下する傾向を示す。

【0026】グラフト化反応で使用されるビニルモノマーは限定がなく、目的により幅広く選択される。例えば、前記のような各種のビニルモノマーが使用できる。また、ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応時の重合転化率があまり高くない場合、残存ビニルモノマーを単離せずに90℃以上に昇温してそのまま重合を継続することもできる。この場合、前記化1、2のビニルモノマーも重合反応に使用されることになるが、ビニルモノマー100重量部に対し化1又は2の化合物が30重量部以下であれば実質的に弊害が生じない。さらに、目的とするビニルモノマーを重合系内に追加後、90℃以上に昇温して重合することも好ましい方法である。

【0027】本発明のグラフト化反応時のグラフト効率、グラフト率は、公知の方法で測定ができる。例えば、ポリマージャーナル第22巻、827頁(1990)に記載されているように、所定量の反応物又は反応溶液を、グラフト化反応に使用したビニルポリマーの良溶剤で希釈調整後、グラフト化された無機微粒子が完全に分離するまで遠心分離操作を行う。次いで、取り出したグラフト化無機微粒子を乾燥し、さらにソックスレー抽出を行なうことで求めることができる。

【0028】

【作用】無機微粒子の表面には、常法に従ってペルオキシ基又はアゾ基が導入され、この無機微粒子表面のペルオキシ基又はアゾ基を重合開始剤として、前述の化1又は化2で示されるペルオキシカーボネート基を有する特定のビニルモノマーと、これと共重合性を有するビニルモノマーとが90℃以下の低い重合温度でラジカル重合される。そして、側鎖にペルオキシカーボネート基を有するビニルポリマーが無機粒子表面にグラフト化される。

【0029】この重合反応は90℃以下の低温で行われるため、ペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの分解が抑制され、次段階の重合開始剤となるペルオキシカーボネート基が効率良く残存する。また、この重合はラジカル重合により容易かつ円滑に行われる。

【0030】次に、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を重合開始剤として、90℃を越える温度でビニルモノマーがラジカル重合される。そして、無機微粒子表面にビニルポリマーがグラフトされ、グラフト化ビニルポリマーが製造される。こ

の重合反応においては、無機微粒子表面のグラフト鎖に含有されるペルオキシカーボネート基を利用してグラフト化が効率良く行われる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。各例において用いたペルオキシカーボネート基を有するビニルモノマーの略号、重合に用いたビニルモノマーの略号、グラフト化反応に用いた無機微粒子の特性を以下に示す。なお、各例において、%は重量%、部は重量部を表す。

MEC：トープチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート

AEC：トープチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート

AC：トープチルペルオキシアリルカーボネート

MMA：メタクリル酸メチル

St：スチレン

AN：アクリロニトリル

DMAAm：ジメチルアクリルアミド

VAc：酢酸ビニル

シリカ：平均粒子径=16nm、比表面積=200m<sup>2</sup>

/g、OH基=1.37mmol/g(日本エアロジル株式会社製 Aerosil 200)

酸化チタン：平均粒子径=120nm、比表面積=90～150m<sup>2</sup>/g、OH基=0.77mmol/g(チタン工業K.K.製STT-30)

フェライト：平均粒子径15nm、比表面積=110m<sup>2</sup>/g、OH基=0.50mmol/g(住友セメント株式会社製Ultrafine nickelzinc ferrite)

(参考例1)ポリマージャーナル、第22巻、827頁(1990)記載の方法に従って、無機微粒子としてシリカ、酸化チタン、フェライトを用い、その表面にアゾ基を導入した。反応は次のように進めた。

【0032】温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、前記各無機微粒子10部、トルエン95部を仕込み、110℃に加熱して同温度で8時間攪拌した。反応後無機微粒子を取り出してメタノールを用いたソックスレー抽出を行なって未反応物を除去し、グリシドキシ基の導入された無機微粒子を得た。

【0033】次に、前記無機微粒子9部、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)1.5部、 $\alpha$ -ピコリン0.2部、DMSO150部を前記反応器に仕込み、50℃にて5時間反応を行なった。反応後、各無機微粒子をメタノールで洗浄し、さらに25℃で減圧乾燥してアゾ基を導入した無機微粒子を得た。

【0034】アゾ基の導入量は、各無機微粒子について元素分析による窒素量から算出した。その結果、シリカ表面のアゾ基量は0.07mmol/g、酸化チタン表



面のアゾ基量は0.05mmol/g、フェライト表面のアゾ基量は0.03mmol/gであった。

【0035】以下、前記で得たアゾ基含有無機微粒子をそれぞれ、アゾシリカ、アゾ酸化チタン、アゾフェライトと称する。

(実施例1)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた反応器を、窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱し、アゾシリカ5部、St16部、MEC4部、トルエン25部からなる混合溶液を仕込んで10時間ラジカル重合を行なった。ガスクロマトグラム(以下、GCという)で残存St量、MEC量を測定した結果、重合転化率は45%であった。

【0036】冷却後、反応溶液にトルエン150部を加えて希釈した。希釈溶液を遠心分離管に移し、1200rpm、1時間の遠心分離操作により、ポリマーのグラフト化されたシリカを完全に沈殿させて取り出した。その後、トルエン200部中にシリカを投入し50℃にて3時間浸漬して未反応のビニルポリマー及びモノマーを除去した。この操作を2回繰り返した後25℃で減圧乾燥し、次式によりグラフト率を求めた。

【0037】 $\text{グラフト率} = (\text{反応後の無機微粒子重量} - \text{反応前の無機微粒子重量}) / (\text{反応前の無機微粒子重量}) \times 100$

この結果、グラフト率は32%であった。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応前記(1)と同じ反応装置に、前記(1)で得たグラフト化シリカ5部、St20部、トルエン25部を仕込んで110℃で10時間ラジカル重合反応を行なった。

【0038】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ45%であることが示された。この結果から、アゾシリカ(1)のグラフト化反応前のシリカを基準にしたビニルポリマーのグラフト効率を次式に従って求めた。

【0039】 $\text{グラフト効率} = (\text{反応前のアゾシリカの重量} - \text{反応後のアゾシリカの重量}) / (\text{反応前のアゾシリカの重量}) \times 100$

その結果、グラフト効率は、91%と非常に良好であることが示された。

(実施例2) 実施例1の(1)と同じ反応の終了後、引き続き110℃に昇温しさらに10時間ラジカル重合反応を継続した。Stの重合転化率は96%であった。

【0040】実施例1と同じ方法によりグラフト効率を算出したところ、78%という良好な値が得られた。

(比較例1) 実施例1と同じ反応装置に、アゾシリカ5部、St20部、トルエン25部を仕込んで80℃にて10時間、さらに110℃で10時間重合反応を行な

た。Stの重合転化率は49%であった。

【0041】実施例1と同じ方法により求めたグラフト効率は38%であった。

(比較例2) 実施例2における第2段の重合温度110℃を87℃に変えた以外は、全て実施例2と同じ条件で重合を行なった。この結果、グラフト効率は42%であった。

【0042】上記のように、実施例1、2では優れたグラフト効率が容易な操作により達成された。これに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例1)や第2段の重合温度が90℃以下の本発明の範囲外の場合(比較例2)では、グラフト効率は極度に低下した。

(実施例3)

(1) ペルオキシ基含有ビニルポリマーのグラフト化反応

実施例1で使用した反応器に窒素ガスを吹き込みながら75℃に加熱し、アゾフェライト5部、VAc35部、AC5部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで8時間ラジカル重合を行なった。重合転化率は70%であった。

【0043】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同様の方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は28%であることが示された。

(2) グラフト化ビニルポリマーからのビニルモノマーの2次グラフト化反応

前記(1)で得たグラフト化フェライト5部、MMA20部、酢酸エチル25部をオートクレーブ中に仕込んで120℃で5時間ラジカル重合反応を行なった。

【0044】反応終了後、前記(1)と同じ方法によりグラフト率を求めたところ41%であることが示された。この結果から、アゾフェライト((1)のグラフト化反応前のフェライト)を基準にしたビニルポリマーのグラフト効率は、79%と非常に良好であることが示された。

(比較例3) 実施例1と同じ反応装置に、アゾフェライト5部、VAc40部、酢酸エチル75部からなる混合溶液を仕込んで15時間重合を行なった。重合転化率は75%であった。

【0045】次いで、実施例1のトルエンの代わりに酢酸エチルを使用した以外は、実施例1と同じ方法によりグラフト効率を求めた。その結果、グラフト効率は30%であることが示された。

【0046】上記のように、実施例3では良好なグラフト効率が達成されたのに対し、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない従来法の場合(比較例3)、グラフト効率は低いものであった。

(実施例4~7、比較例4~6) 下記表1、2に示す種類と量のアゾ無機微粒子、ペルオキシカーボネート基を

有するビニルポリマー、各種ビニルモノマーをメチルセ  
ロソルブ中に仕込みグラフト化反応を行なった。重合条  
件、重合結果を表1，2に併せて示す。尚、グラフト効  
率は重合に使用した溶剤を用い、実施例1と同様の方法\*

\*で測定した。  
【0047】  
【表1】

実施例又は比較例		実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	5.0	5.0	—	—
	アゾフェライト	—	—	5.0	5.0
	アゾシリカ	—	—	—	—
	M E C	—	—	—	—
	A E C	3.0	—	2.0	—
	メチルセロソルブ	45.0	45.0	45.0	45.0
	S t	19.5	21.7	—	—
	A N	7.5	8.3	—	—
	M M A	—	—	28.0	30.0
	D M A A m	—	—	—	—
重合温度 × 重合時間 (℃) (H r)		80×5 110×5	80×10 —	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率(%)		98	41	102	44

【0048】

※ ※【表2】

実施例又は比較例		実施例 6	実施例 7	比較例 6
混合物 組成 (部)	アゾ酸化チタン	—	—	—
	アゾフェライト	—	—	—
	アゾシリカ	5.0	5.0	5.0
	M E C	4.0	4.0	—
	A E C	—	—	—
	メチルセロソルブ	95.0	95.0	95.0
	S t	—	—	—
	A N	—	—	—
	MMA	23.0	—	—
	DMA A m	23.0	46.0	50.0
重合温度 (°C) × 重合時間 (H r)		80×5 110×5	80×5 110×5	80×10 —
グラフト効率 (%)		114	108	48

【0049】表1及び表2の結果から、実施例4～7では優れたグラフト効率を得られた。一方、前記化1又は2のビニルモノマーを用いない場合（比較例4～6）、グラフト効率は低いものであった。

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ペルオキシカーボネート基を有する特定構造のビニルモノ\*30

\*マーを用い、所定の重合温度で段階的に重合を行うことから、無機微粒子表面へのビニルポリマーのグラフト効率を向上させることができるとともに、重合をラジカル重合法により行うことから、重合反応の制御が容易で、ビニルポリマーの制約が少ないという優れた効果を奏する。